

4/5/1

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011088857

WPI Acc No: 97-066782/199707

Related WPI Acc No: 97-066778

XRAM Acc No: C97-022018

**Hydrolysable and polymerisable silane(s) with thiol substit. - prepd.
from silane and oligo-thiol, useful for thiol-ene poly-addn. and
preparing polycondensate. e.g. for adhesive or coating compsns.**

Patent Assignee: FRAUNHOFER GES FOERDERUNG ANGEWANDTEN (FRAU)

Inventor: STORCH W; WOLTER H

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
DE 19627220	A1	19970109	DE 1027220	A	19960705	C07F-007/08	199707 B
DE 19627220	C2	19971120	DE 1027220	A	19960705	C07F-007/08	199750

Priority Applications (No Type Date): DE 1024657 A 19950706

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
--------	------	-----	----	--------------	-------------	--------

DE 19627220	A1		6			
-------------	----	--	---	--	--	--

DE 19627220	C2		6			
-------------	----	--	---	--	--	--

Abstract (Basic): DE 19627220 A

Silanes have the general formula (I):

$[(HS-R5)nR6-S-E-R5]aSiXxR4-a-x3$ (I); E = -CO-NH-, -CS-NH-, -CH₂-CH₂- or -CH₂-CH(OH)-; R₃ = 1-15 C alk(en)yl, (alkyl)aryl or arylalkyl; R₅, R₆ = 1-15 C alkylene or arylene(alkylene); R₃, R₅, R₆ may contain O or S atoms or ester, carbonyl, amido or amino gps. in the chain; X = H, halogen, OH, alkoxy, acyloxy, alkylcarbonyl, alkoxycarbonyl or NR''²; R'' = H, alkyl or aryl; a, x = 1, 2 or 3; and n = 2, 3, 4 or 5.

USE - (I) are used for thiol-ene poly-addn. and in the prepn. of organic modified SiO₂ (hetero)polycondensates by hydrolytic condensation (all claimed). They give compsns. useful for scratch-proof, wear-resistant and corrosion-inhibiting coatings, filling, adhesive or sealing compsns., making mouldings, films or fibres, fillers or potting materials. The polycondensates are useful for e.g. optical, electronic, medical, optoelectronic and food packaging purposes. (I) are also useful in coating, filling or bulk materials, adhesives and injection moulding compsns.; in compsns., e.g. coating compsns., for photochemical structures; injection, casting, pressing, rapid proto-typing or extrusion mouldings; and for making (contact) lenses and composites e.g. with fibres, fillers or fabrics.

ADVANTAGE - (I) are universally applicable, i.e. can be incorporated in an (in)organic network. They can be synthesised quickly, easily and economically.

Dwg.0/0

Title Terms: HYDROLYSIS; POLYMERISE; SILANE; THIOL; SUBSTITUTE; PREPARATION
; SILANE; OLIGO; THIOL; USEFUL; THIOL; ENE; POLY; ADD; PREPARATION;
POLYCONDENSATION; ADHESIVE; COATING; COMPOSITION

Derwent Class: A14; A26; A41; D22; E11; F01; G02; G03

International Patent Class (Main): C07F-007/08

International Patent Class (Additional): C07F-007/10; C07F-007/18;

C07F-009/6561; C08G-075/02; C08G-077/28; C08G-079/00; C09D-183/08

File Segment: CPI

IV



2 6 11 12

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑩ Off nlegungsschrift
DE 196 27 220 A 1

②1 Aktenzeichen: 196 27 220.3
②2 Anmeldetag: 5. 7. 96
④3 Offenlegungstag: 9. 1. 97

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 07 F 7/08
C 07 F 7/10
C 07 F 7/18
C 07 F 9/6561
C 08 G 77/28
C 08 G 79/00
C 08 G 75/02
C 09 D 183/08
// C09K 3/10

94/32167-1SC

DE 196 27 220 A 1

③0 Innere Priorität: ③2 ③3 ③1

06.07.95 DE 195246578

⑦1 Anmelder:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

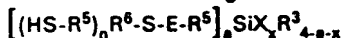
⑦2 Erfinder:

Wolter, Herbert, Dr., 97950 Großrinderfeld, DE;
Storch, Werner, 97080 Würzburg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Thiolasilane, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

⑤7 Die Erfindung betrifft hydrolyisierbare und polyaddierbare
Silane, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren
Verwendung zur Herstellung von Kieselsäure(hetero)poly-
kondensaten und von Polyaddukten. Die erfindungsgemäßen
Silane haben die allgemeine Formel



in der die Reste und Indices gleich oder verschieden sind
und folgende Bedeutung haben:

E = -CO-NH-, -CS-NH-, -CH₂-CH₂- oder -CH₂-CH(OH)-

R³ = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils
1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch
Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-,
Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;

R⁵ = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit
jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch
Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-,
Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;

R⁶ = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit
jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch
Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-,
Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy,
Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR''₂,
mit R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

a = 1, 2 oder 3;

n = 2, 3, 4 oder 5;

x = 1, 2 oder 3.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 96 602 062/746

6/31 / 11

DE 196 27 220 A 1

Beschreibung

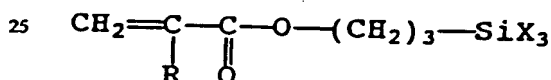
Die Erfindung betrifft hydrolysierbare und polyaddierbare Silane, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung von organisch modifizierten Kieselsäurepolykondensaten bzw. -heteropoly-

5 kondensaten sowie zur Herstellung von makromolekularen Massen durch Polyaddition. Hydrolysierbare, organisch modifizierte Silane finden eine breite Anwendung bei der Herstellung kratzfester Beschichtungen für die unterschiedlichsten Substrate, für die Herstellung von Füllstoffen, von Klebe- und Dichtungsmassen oder von Formkörpern. Dabei werden diese Silane entweder alleine, in Mischungen oder in Gegenwart weiterer hydrolysierbarer und/oder kondensierbarer Komponenten hydrolytisch kondensiert, wo-

10 bei die endgültige Härtung thermisch, photochemisch oder redoxinduziert erfolgt. So sind z. B. aus der DE 34 07 087 C2 kratzfesteste Beschichtungen bekannt, die durch hydrolytische Kondensation einer Mischung entstehen, die u. a. aus einer hydrolysierbaren Titan- oder Zirkoniumverbindung und aus einem hydrolysierbaren, organofunktionellen Silan $R_m(R''Y)_nSiX_{4-m-n}$ besteht, wobei R' z. B. Alkyl oder Alkyl ist, R'' z. B. Alkylen oder Alkenylen und X einen hydrolysierbaren Rest darstellt.

15 Aus der DE 35 36 716 A1 sind z. B. Klebe- und Dichtungsmassen bekannt, die erhalten worden sind durch hydrolytische Kondensation von einem oder mehreren Organosilanen der allgemeinen Formel R_mSiX_{4-m} und gegebenenfalls von einer oder mehreren der Komponenten SiX_4 und/oder $R_n(R''Y)_pSiX_{4-n-p}$, wobei R und R'' z. B. Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkenylaryl oder Arylalkenyl, X z. B. Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy oder Acyloxy bedeutet, und Y z. B. ein Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-,

20 Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Hydroxy-, Mercapto- oder Cyanogruppe darstellt. Ferner sind handelsübliche Silane mit reaktiven Doppelbindungen bekannt, wie z. B. (Meth)Acryloxysilane des folgenden Typs,



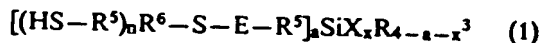
wobei R Wasserstoff oder Methyl bedeutet und X z. B. Halogen oder Alkoxy ist. Diese Silane sind hydrolysier- und polymerisierbar und können für die Herstellung der oben genannten Systeme eingesetzt werden. Sie bieten 30 den großen Vorteil, daß die resultierende Beschichtung, die resultierende Füll-, Klebe- oder Dichtungsmasse oder der resultierende Formkörper durch Polymerisation an den reaktiven Doppelbindungen thermisch, photochemisch oder redoxinduziert gehärtet werden kann.

Handelsübliche Silane mit reaktiven Doppelbindungen, wie z. B. die oben genannten (Meth)Acryloxysilane, 35 stellen im allgemeinen monofunktionelle Verbindungen mit einer C=C-Doppelbindung dar und sind in der Regel niedermolekulare und somit vor der Si-X-Hydrolyse und Kondensation relativ flüchtige Verbindungen, die aufgrund der vorhandenen Acrylgruppe toxikologisch bedenklich sind. Bei der Weiterverarbeitung durch Polymerisation oder modifizierte Funktionalisierung haben diese Silane außerdem den Nachteil, daß aufgrund der Anwesenheit nur einer reaktiven C=C-Doppelbindung lediglich Kettenpolymere erhältlich sind und bei 40 vorheriger Funktionalisierung diese für die organische Polymerisation notwendige C=C-Doppelbindung meist verloren geht. Ferner befindet sich zwischen der Doppelbindung und dem zur Bildung eines anorganischen Netzwerkes befähigten Silicium in der Regel nur eine kurze Kette, so daß die mechanischen Eigenschaften (Flexibilität etc.) über die organischen Gruppen nur in engen Grenzen variierbar sind.

Aus der DE 40 11 044 C2 sind zwar hydrolysierbare und polymerisierbare Silane bekannt, die über mehr als 45 eine reaktive C=C-Doppelbindung verfügen, und bei denen der Abstand zwischen der reaktiven Doppelbindung und dem zur Bildung eines anorganischen Netzwerkes befähigten Silicium länger ist, aber es besteht immer noch Bedarf an einer Verbesserung, auch im Hinblick auf eine Funktionalisierung des Moleküls.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, neue, organisch modifizierte Silane bereit zu stellen, die 50 hydrolysier- und polyaddierbar sind, die alleine, in Mischungen oder zusammen mit anderen hydrolysierbaren, kondensierbaren oder polyaddierbaren Komponenten zu kratzfesten Beschichtungen, zu Füll-, Klebe- oder Dichtungsmassen, zu Formkörpern, zu Folien oder Fasern, zu Füllstoffen oder zu Einbettmaterialien verarbeitet werden können. Diese Silane sollen universell einsetzbar sein, und sie sollen in ein anorganisch-organisches Verbundsystem, d. h. in ein anorganisch-organisches Netzwerk eingebaut werden können. Ferner sollen diese Silane schnell und einfach, d. h. ohne aufwendigen Syntheseprozess herzustellen sein.

55 Gelöst wird diese Aufgabe durch Silane, die mindestens zwei Thiolgruppen aufweisen und die der allgemeinen Formel I entsprechen.



60 Die Reste und Indices der allgemeinen Formel I sind gleich oder verschieden und haben folgende Bedeutung: E = -CO-NH-, -CS-NH-, -CH₂-CH₂- oder -CH₂-CH(OH)-

R³ = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;

65 R⁵ = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;

R⁶ = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese

Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR_2'' , mit $\text{R}'' = \text{Wasserstoff, Alkyl oder Aryl}$;

a = 1, 2 oder 3;

n = 2, 3, 4 oder 5;

x = 1, 2 oder 3;

Die Alkylreste sind z. B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 15, insbesondere mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise niedere Alkylreste mit 1 bis 6, besonders bevorzugt mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, Dodecyl und Octadecyl.

Die Alkenylreste sind z. B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 15, bevorzugt mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise niedere Alkenylreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Vinyl, Allyl und 2-Butenyl.

Bevorzugte Arylreste sind Phenyl, Biphenyl und Naphthyl. Die Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Alkylen- und Alkylenarylenreste leiten sich vorzugsweise von den oben genannten Alkyl- und Arylresten ab. Spezielle Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, i-, s- und t-Butoxy, Monomethylamino, Monoethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, N-Ethylanilino, Acetyloxy, Propionyloxy, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzyl, 2-Phenylethyl und Toly.

Die genannten Reste können gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen, z. B. Halogen, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, Trialkylammonium, Amido, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Mercapto, Cyano, Isocyanato, Nitro, Epoxy, SO_3H oder PO_3H_2 .

Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom und insbesondere Chlor bevorzugt.

Für a oder x ≥ 2 können die Reste X, R^3 , R^5 und R^6 jeweils die selbe oder eine unterschiedliche Bedeutung haben.

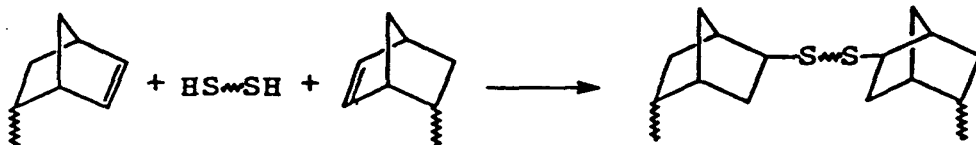
Derartige "Oligothiolsilane" sind aus dem Stand der Technik nicht bekannt und eignen sich ganz besonders gut für Thiol-En-Additionen. Die Silane der allgemeinen Formel I sind über die Reste X hydrolytisch kondensierbar und über die Thiolgruppen (poly)addierbar. Über die hydrolytische Kondensation sind sie in ein anorganisches Netzwerk und über die Polyaddition in ein organisches Netzwerk einbaubar. Die Silane der allgemeinen Formel I sind alleine oder zusammen mit anderen cokondensierbaren Verbindungen nach üblichen Methoden, z. B. über ein Sol-Gel-Verfahren, zu Kieselsäure(hetero)polykondensaten verarbeitbar, die dann anschließend durch Polyaddition (z. B. eine Thiol-En-Addition) vernetzt werden können. Die Silane der allgemeinen Formel I sind aber auch durch Polyaddition, z. B. durch eine Thiol-En-Addition, zu Polyaddukten verarbeitbar, die dann anschließend durch hydrolytische Kondensation weiter verfestigt werden können.

Zum Aufbau des anorganischen Netzwerkes werden die erfindungsgemäßen Silane oder das Polyadditionsprodukt der erfindungsgemäßen Silane, gegebenenfalls unter Zusatz anderer cokondensierbarer Komponenten hydrolysiert und polykondensiert. Die Polykondensation erfolgt vorzugsweise nach dem Sol-Gel-Verfahren, wie es z. B. in den DE-A1 27 58 414, 27 58 415, 30 11 761, 38 26 715 und 38 35 968 beschrieben ist.

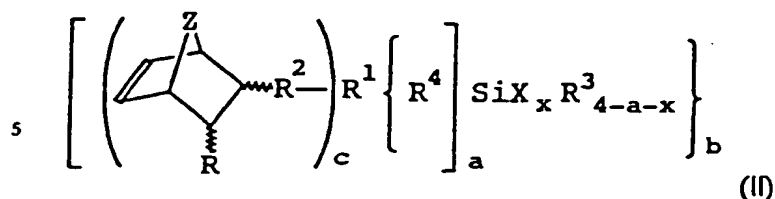
Zum Aufbau des organischen Netzwerkes werden die erfindungsgemäßen Silane bzw. das Polykondensat der erfindungsgemäßen Silane, gegebenenfalls unter Zusatz anderer polyaddierbarer Komponenten, einer Polyaddition unterzogen.

Die erfindungsgemäßen Silane können durch Polyaddition, z. B. an Komponenten mit einer oder mehreren C=C-Doppelbindungen (Thiol-En-Addition) in makromolekulare Massen übergeführt werden. Ebenso ist es möglich, die Polyaddition im Anschluß an die hydrolytische Kondensation der erfindungsgemäßen Silane durchzuführen. Enthält z. B. das zu addierende Olefin mindestens zwei C=C-Doppelbindungen, so ist der Aufbau eines mehrdimensionalen, organischen Netzwerkes möglich. Werden zur Polyaddition z. B. hydrolysierbare Silane herangezogen, die über mindestens eine C=C-Doppelbindung verfügen, so wird bereits dann ein mehrdimensionales Netzwerk aufgebaut, wenn im En-Silan nur eine C=C-Doppelbindung vorhanden ist.

Das allgemeine Reaktionsschema sieht wie folgt aus:



Überraschenderweise wurde gefunden, daß Silane der allgemeinen Formel I ganz besonders gut zur Vernetzung von Silanen der allgemeinen Formel II oder von Polykondensaten aus Silanen der allgemeinen Formel II geeignet sind.



Die Reste und Indices der allgemeinen Formel II haben folgende Bedeutung:

R = Wasserstoff, R²-R¹-R⁴-SiX_xR_{3-x}³, Carboxyl-, Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;

R' = Alkyl-, Aryl-, Arylenalkyl- oder Arylenalkyl mit jeweils 0 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;

R² = Alkyl-, Aryl-, Arylenalkyl- oder Arylenalkyl mit jeweils 0 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;

R³ = Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;

R⁴ = -(CHR⁶-CHR⁶)_n-, mit n = 0 oder 1, -CHR⁶-CHR⁶-S-R⁵-, -CO-S-R⁵-, -CHR⁶-CHR⁶-NR⁶-R⁵-, -Y-CS-NH-R⁵-, -S-R⁵-, -Y-CO-NH-R⁵-, -CO-O-R⁵-, -Y-CO-C₂H₅(COOH)-R⁵-, -Y-CO-C₂H₅(OH)-R⁵- oder -CO-NR⁶-R⁵-;

R⁵ = Alkyl-, Aryl-, Arylenalkyl- oder Arylenalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;

R⁶ = Wasserstoff, Alkyl- oder Aryl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy-, Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylcarbonyl-, Alkoxy-carbonyl- oder NR⁶-, mit R'' = Wasserstoff, Alkyl- oder Aryl;

Y = -O-, -S- oder -NR⁶-;

Z = -O- oder -(CHR⁶)_m-, mit m = 1 oder 2;

a = 1, 2 oder 3, mit b = 1 für a = 2 oder 3;

b = 1, 2 oder 3, mit a = 1 für b = 2 oder 3;

c = 1 bis 6;

x = 1, 2 oder 3;

a + x = 2, 3 oder 4.

Die Silane der Formel II sind über die C=C-Doppelbindungen der Norbornen-, Oxabicyclohepten- bzw. Bicyclooctenreste polyaddierbar, z. B. an Thiole, und ringöffnend polymerisierbar, und sie sind und über die Reste X hydrolysierbar. Über die hydrolysierbaren Gruppen kann ein anorganisches Netzwerk mit Si-O-Si-Einheiten aufgebaut werden, während die in den bicyclischen Resten enthaltenen C=C-Doppelbindung unter Aufbau eines organischen Netzwerkes einer Polymerisation bzw. einer Polyaddition unterzogen werden können.

Bei Anwesenheit von zwei oder mehr bicyclischen Resten ist die Ausbildung eines dreidimensionalen, organischen Netzwerkes möglich. Über den Abstand zwischen dem Si-Atom und dem bicyclischen Rest, d. h. über die Kettenlänge, und über die Anwesenheit weiterer funktioneller Gruppen in dieser Kette, können die mechanischen Eigenschaften (z. B. Flexibilität) und die physikalisch-chemischen Eigenschaften (Adsorption, Brechzahl, Haftung etc.) der Poly(hetero)kondensate beeinflusst und den Anforderungen des jeweiligen Anwendungsfalles angepaßt werden. Dabei führen aliphatische Gruppen zu flexiblen und aromatische Gruppen zu starren Produkten. Durch die Anzahl der zur Vernetzung befähigten Gruppen (SH-Gruppen und z. B. Norbornen-Reste) ist die Vernetzungsdichte einstellbar, die dann ebenfalls die Eigenschaften und damit die Einsatzmöglichkeiten der Poly(hetero)kondensate beeinflusst.

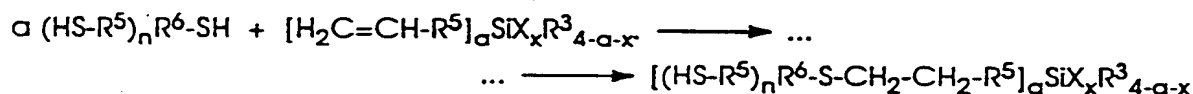
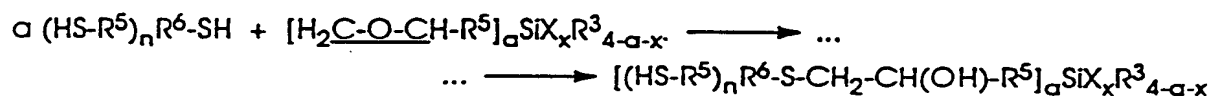
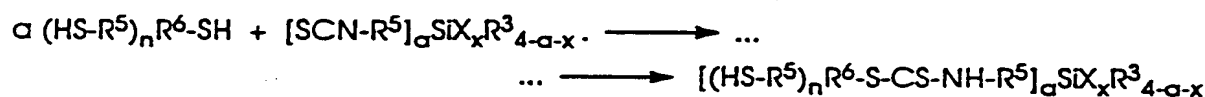
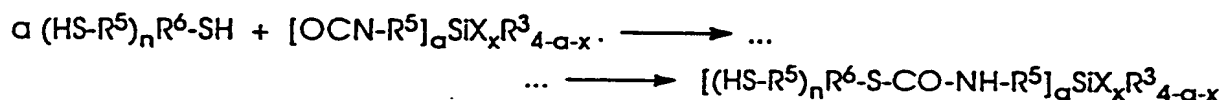
Durch die Ausbildung eines anorganischen Netzwerkes können ebenfalls je nach Art und Anzahl der hydrolysierbaren Gruppen (z. B. Alkoxygruppen) silicon- oder glasartige Eigenschaften der Poly(hetero)kondensate eingestellt werden.

Berücksichtigt man dann noch die Variationsmöglichkeiten der cokondensierbaren und copolymerisierbaren bzw. coaddierbaren Komponenten, so wird offenbar, daß über die erfindungsgemäßen Silane Kieselsäure(hetero)polykondensate zur Verfügung gestellt werden, die in vielfältiger Weise an vorgegebene Einsatzgebiete angepaßt werden können, und die deshalb auf allen Gebieten, auf denen bereits bisher Kieselsäure(hetero)polykondensate eingesetzt werden, Verwendung finden können, aber auch neue Verwendungsmöglichkeiten eröffnen, z. B. auf dem Gebiet der Optik, der Elektronik, der Medizin, der Optoelektronik, der Verpackungsmittel für Lebensmittel etc.

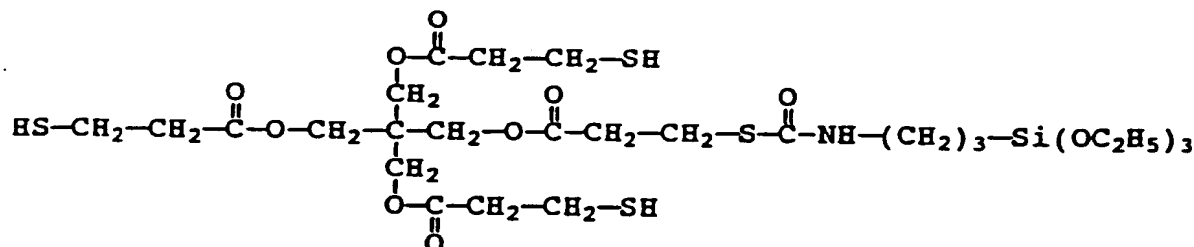
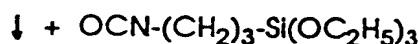
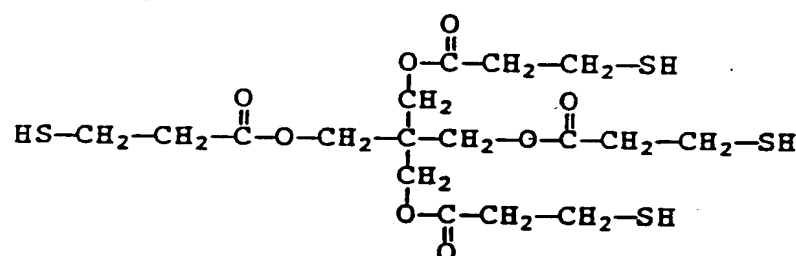
Die erfindungsgemäßen Silane, bzw. deren Polykondensate oder Polyaddukte, können entweder als solche verwendet werden oder in Zusammensetzungen, die zusätzlich an den Verwendungszweck angepaßte Additive enthalten, z. B. übliche Lackadditive, Lösungsmittel, Füllstoffe, Photoinitiatoren, thermische Initiatoren, Verlaufsmittel und Pigmente. Die erfindungsgemäßen Silane oder die silanhaltigen Zusammensetzungen eignen sich z. B. zur Herstellung von Beschichtungs-, Füllstoff- oder Bulkmaterialien, von Klebstoffen und Spritzgußmassen,

von Fasern, Partikeln, Folien, Haftvermittlern, von Abformmassen und von Einbettmaterialien. Beschichtungen und Formkörper aus den rfindungsgemäßen Silanen haben den Vorteil, daß sie photochemisch strukturierbar sind. Spezielle Anwendungsgebiete sind z. B. die Beschichtung von Substraten aus Metall, Kunststoff, Papier, Keramik etc. durch Tauchen, Gießen, Streichen, Spritzen, elektrostatisches Spritzen, Elektrotacklackierung etc., der Einsatz für optische, opto-elektrische oder elektronische Komponenten, die Herstellung von Füllstoffen, Fasern oder Folien, die Herstellung von kratzfesten und/oder abriebfesten Korrosionsschutzbeschichtungen, die Herstellung von Formkörpern, z. B. durch Spritzguß, Formgießen, Pressen, Rapid-Prototyping oder Extrusion, die Herstellung von (Contact)Linsen und die Herstellung von Compositen, z. B. mit Fasern, Füllstoffen oder Geweben.

Die Silane der allgemeinen Formel I sind gemäß folgenden allgemeinen Reaktionsschemata erhältlich. Dabei werden Oligothiole an Silane addiert, deren organische(r) Rest(e) Isocyanat-, Thioisocyanat- oder Epoxidgruppen oder C=C-Doppelbindungen aufweisen. Derartige Silane sind käuflich erwerbbar oder nach Methoden herstellbar, wie sie z. B. in "Chemie und Technologie der Silicone" (W. Noll, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße, 1968) beschrieben sind.

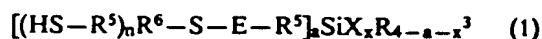


Ohne Einschränkung der Allgemeinheit ist hierfür ein konkretes Beispiel:



Patentansprüche

1. Silane der allgemeinen Formel I,



in der die Reste und Indices gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:
E = -CO-NH-, -CS-NH-, -CH₂-CH₂- oder -CH₂-CH(OH)-

R^3 = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;

R^5 = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;

R^6 = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Ester-, Carbonyl-, Amid- oder Aminogruppen unterbrochen sein können;

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR_2'' , mit R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

a = 1, 2 oder 3;

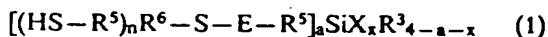
n = 2, 3, 4 oder 5;

x = 1, 2 oder 3.

2. Verfahren zur Herstellung der Silane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Oligothiole der allgemeinen Formel $(HS-R^5)_n R^6-SH$ an Silane der allgemeinen Formel $[H_2C-O-CH-R^5]_a \cdot SiX_x R^4_{4-a-x} R^3$, $[CH_2=CH-R^5]_b SiX_x R^4_{4-a-x} R^3$, $[OCN-R^5]_c SiX_x R^4_{4-a-x} R^3$, oder $(SCN-R^5)_d SiX_x R^4_{4-a-x} R^3$ addiert, wobei die Reste und Indices gleich oder verschieden sind und die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

3. Verwendung der Silane nach Anspruch 1 für Thiol-En-Polyadditionen.

4. Verwendung der Silane nach Anspruch 1 zur Herstellung von organisch modifizierten Kieselsäurepolykondensaten oder von organisch modifizierten Kieselsäureheteropolykondensaten durch hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, durch Einwirkung von Wasser oder von Feuchtigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 100 Mol-%, auf der Basis monomerer Verbindungen, der hydrolytisch kondensierbaren Verbindungen aus Silanen der allgemeinen Formel I ausgewählt werden,



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.